

RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE BATERÍAS DE DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS

Núñez Almanza, José Luis (1), Gamiño Arroyo, Zeferino (2), Rubio Campos, Beatriz Eugenia (3)

1 [Escuela de Nivel Medio Superior de Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [joseluisnunezalmanza130@gmail.com]

2 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [gaminoz@ugto.mx]

3 [Escuela de Nivel Medio Superior de Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [be.rubiocampos@ugto.mx]

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio experimental para la recuperación de metales con valor agregado, provenientes de las baterías de dispositivos electrónicos. La metodología se basa en la recolección, clasificación del material, lixiviación, extracción, regeneración y electrodeposición del metal de interés. La composición de las baterías, indican que del 80 al 85% corresponde a pilas. Los resultados de la lixiviación utilizando ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, muestran altas concentraciones de cobalto, litio y cobre, para tres marcas comerciales de baterías y una mezcla de los tres tipos de marcas; siendo el cobalto el que se encuentra en mayor cantidad en una batería marca DELL y que corresponde al 13.6% en peso contenido en una batería. Se realizaron dos etapas de extracción, utilizando un extractante selectivo (Cyanex) a diferentes concentraciones, obteniéndose rendimientos de entre 80 a 90%. Finalmente se regenera el extractante para la posterior electrodeposición del cobalto.

Abstract

In this work, the experimental study for the recovery of metals with added value from batteries of electronic devices. The methodology is based on reduction of size and material classification, leaching, extraction and regeneration of extractant, as well as the metal electrodeposition. The results of leaching using sulfuric acid and hydrogen peroxide, show high concentrations of cobalt, lithium and copper in three brands of batteries and a mixture of three types of brands; the greater quantity of cobalt in DELL battery is showed and corresponding to 13.5% in weight contained in a battery. Two extraction stages were carried out, using a selective extractant (Cyanex) at different concentrations, obtaining yields between 80 to 90%. Finally, the extractant is regenerated to continue electrodeposition of cobalt.

Palabras Clave

Residuos; lixiviación; metales; extracción; electrodeposición

INTRODUCCIÓN

Las necesidades de la vida moderna han exigido en los últimos años, el desarrollo de dispositivos eléctricos y electrónicos más versátiles, compactos y livianos como: computadoras, teléfonos celulares, equipos médicos, entre otros. Entre la década de los 80's y 90's [1], las baterías ion-litio surgen como una respuesta a esta necesidad [2]. Por otro lado, la composición típica de una batería de ion-litio contiene entre 5-20% de cobalto, 5-10% de níquel, 5-7% de litio, 15% de productos químicos orgánicos y 7% de plásticos [3]. En particular, la demanda de baterías ion-litio crea un flujo importante de residuos proveniente al uso intensivo de aparatos eléctricos y electrónicos, con ciclos de utilización y descarte relativamente cortos [4]. Este tipo de residuos requiere de un manejo y disposición adecuada ya que representan un riesgo para la salud, pueden ser altamente contaminantes al medio ambiente y los componentes metálicos pueden reprocesarse y aprovecharse aportando valor agregado a la cadena productiva, por lo que no es recomendable realizar una disposición final en los rellenos sanitarios.

Marco teórico

Reciclaje de baterías

La tecnología para reciclaje de residuos de las baterías, se basa en técnicas metalúrgicas, pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas para la recuperación de los metales que componen las baterías [5]. Estos procesos requieren una etapa previa de separación de baterías por tipo, dado que no existen métodos universales de reciclaje para todas las baterías. Específicamente, la ruta de la hidrometalurgia utiliza agua y algunos componentes químicos para una lixiviación ácida o básica para solubilizar los metales presentes en la pila y en la chatarra de las baterías, después los metales son recuperados de la solución a través de diferentes procesos como precipitación, electrolisis y extracción líquido-líquido para su posterior uso. Este proceso presenta ventajas como ausencia de emisiones de difícil control, pureza de metales, costes de implantación, explotación y consumo energético menores que los sistemas pirometalúrgicos y recuperación de los metales que contienen las pilas.

En este contexto, el objetivo planteado en este trabajo, es lograr la separación de metales: cobalto, litio y cobre de baterías de computadoras portátiles inservibles o desechadas mediante la lixiviación y extracción líquido-líquido a partir de residuos, usando un agente extractante comercial con alta selectividad, así como su electrodeposición.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de la materia prima

Se recolectaron las baterías de computadoras portátiles de distintas marcas en un centro de acopio de residuos. Una vez que se obtiene una cantidad considerable de baterías, se procede a pesarlas. De un lote de baterías de distintas marcas: DELL, Hewlett Packard (HP) y Toshiba; se determinó el peso de cada una de ellas y se llevó a cabo el proceso de desmantelamiento manual, y se presenta en la Figura 1.



FIGURA 1: Preparación de la muestra.

Debido a que el tratamiento manual no es eficiente desde el punto de vista industrial, si se requiere una cantidad mayor de material a lixiviar, no es técnicamente operativo, por lo que se implementó un tratamiento mecánico con un equipo de molienda.

- *Tratamiento mecánico*

Se realizó un corte transversal en la carcasa de la batería. Enseguida se retiraron las tapas superior e inferior (partes plásticas y/o metálicas). Una vez retirada ésta, el resto de la batería se introduce en un equipo de molienda de cuchillas con una potencia de 500 watts. El material triturado, se hace pasar por varios tamices de diferentes mallas: 1.0, 0.5, 0.250 y 0.105 mm.

Lixiviación

En base a trabajos anteriores, se seleccionó el ácido sulfúrico (H_2SO_4) como agente lixivante. En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introdujeron 10 g de polvo de residuo rico en metales, 80 mL de H_2SO_4 y 15 mL de H_2O a una temperatura de $80^\circ C$, reflujo con agua de enfriamiento y agitación magnética de 650 rpm como se presenta en la Figura 2.



FIGURA 2: Sistema para la lixiviación de los metales de interés y lixiviado (licor).

El tiempo total fue de 2 h 40 min. Se extrajo 1 mL de muestra para su análisis mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Aanalys 200 Perkin Elmer, para conocer la concentración de cobalto, litio y cobre. (Se realizaron las diluciones necesarias para el análisis de muestras cuyas concentraciones fueran elevadas). De igual manera se realizó el mismo procedimiento para el resto.

Extracción/Regeneración del extractante

Se prepararon varias soluciones de extractante, Cyanex/queroseno a diferentes concentraciones: 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2 mol/L. Se transfirieron 50 mL de licor (lixiviado, fase acuosa) a un vaso de precipitados de 250 mL y se emplearon soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) para ajustar el pH. Enseguida se adicionaron 50 mL de solución extractante Cyanex en queroseno (fase orgánica) 0.4 mol/L (M) y se mantuvo en agitación durante 10 min. Al finalizar el tiempo, se colocó la muestra en un embudo para separar las dos fases. Posteriormente, las muestras en fase acuosa, fueron analizadas por medio de EEA, realizando las diluciones apropiadas. Se repitió el mismo procedimiento para las concentraciones 0.8, 1.2, 1.6 y 2 mol/L (M) de solución extractante. Para la regeneración del extractante, se tomaron 50 mL de muestra (fase orgánica) y se pusieron en contacto con 50 mL de H_2SO_4 2 mol/L, mediante agitación a durante 5 min. Se repitió el procedimiento, para el resto de las muestras obtenidas en la extracción.

Electrodeposición del cobalto

Para la electrodeposición se utilizaron los electrodos: para el cátodo una placa de acero inoxidable y para el ánodo una de plomo comercial, así como, una fuente de poder regulada DC Power Supply, modelo PRL-25 y la fase acuosa cargada (únicamente para el cobalto) proveniente de la etapa regeneración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención de la materia prima

Del material colectado de residuos de baterías de computadoras portátiles, se determinó la composición de cada una de ellas (carcasa, residuos electrónicos y pilas), reportándose los valores en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de las baterías de computadoras portátiles.

MARCA BATERÍA	PESO INICIAL BATERÍA (g)	CARCASA (%)	RESIDUOS ELECTRÓNICOS (%)	PILAS (%)
HP	295.06	13.02	3.05	83.93
TOSHIBA	305.21	10.53	4.11	85.36
DELL	336.21	16.11	3.88	80.01

Posteriormente se realizó una clasificación del tamaño de partícula, haciendo pasar el material molido a través de tamices de diferentes tamaños de abertura de diámetro. Estos resultados se reportan en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados del análisis granulométrico.

TAMIZ	DIÁMETRO (mm)	% Retenido			% Pasa		
		HP	TOSHIBA	DELL	HP	TOSHIBA	DELL
18	1	25.56	25.60	23.26	74.40	74.40	76.74
36	0.5	1.03	1.39	0.86	98.97	98.61	99.14
60	0.25	5.84	4.80	7.20	94.16	95.20	92.80
140	0.105	15.01	14.38	21.34	84.99	85.62	78.66
< 140	< 0.105	30.81	26.46	19.85	69.19	73.54	80.15

Lixiviación

Con los resultados obtenidos de la lixiviación, se determinaron los metales de interés por EAA y se realizaron los cálculos para determinar la cantidad de metal lixiviado en cada marca de batería, Figura 3.

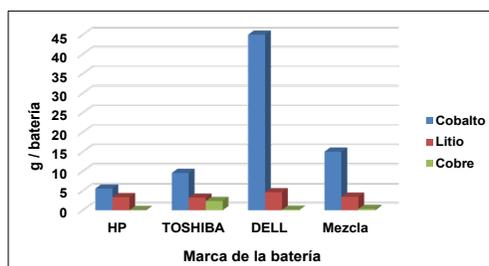


FIGURA 3. Lixiviación de metales para tres marcas de baterías.

Como puede apreciarse en la gráfica, se obtiene una cantidad considerable de metal lixiviado y que corresponde a los rangos: 5.5 – 45 g para cobalto, 3.2 – 4.6 g para litio, y 0.1 – 2.4 g para cobre, presentes en cada batería. Es importante mencionar que el cobalto, es el metal que se presenta en mayor cantidad y en particular en la batería de marca DELL, pues representa del 1.9 al 13.6% presente en las baterías de dispositivos electrónicos, y que se considera para el estudio de las etapas posteriores (extracción y regeneración).

Extracción/Regeneración del extractante

En esta etapa se determinó el porcentaje de rendimiento de extracción y regeneración del extractante para diferentes concentraciones de Cyanex (dos etapas). Para las concentraciones de 0.4 y 0.8 mol/L de extractante se presenta precipitación debido al efecto del pH. Los resultados se presentan en la Figura 4.

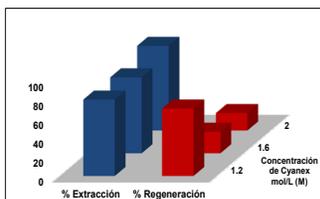


FIGURA 4. Extracción de cobalto y regeneración de Cyanex para la batería DELL.

Como se puede apreciar en la Figura 4, el porcentaje de extracción para el cobalto está entre 80 y 90%, obteniéndose el mayor porcentaje de extracción, para la concentración de extractante de 1.2 mol/L. El porcentaje de rendimiento se obtuvo para una concentración de 1.2 mol/L.

Electrodeposición del cobalto

La electrodeposición de cobalto, se llevó a cabo a las condiciones: 6 Voltios, 4 Ampere, durante 1 hora a una temperatura de 76°C y 110 rpm, el equipo se presenta en la Figura 5.



FIGURA 5. Electrodeposición de cobalto.

CONCLUSIONES

La composición de las baterías, indica que del 80 al 85% corresponde a pilas. La lixiviación permite obtener altas concentraciones de cobalto, litio y cobre para tres marcas de baterías. En particular, para la batería DELL, ésta contiene un alto porcentaje en peso de cobalto equivalente al 13.6% por batería. Se efectuaron dos etapas de extracción, lográndose obtener rendimientos del 80 al 90% de cobalto para la concentración de Cyanex de 1.2 mol/L, considerándose un método factible para la recuperación del metal y su obtención metálica mediante electrodeposición, siendo ésta una técnica que no genera grandes efluentes ya que las soluciones son recirculadas al proceso de lixiviación, permitiendo la disminución en costos de materias primas y por consiguiente, un beneficio al medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto lo he podido realizar gracias a la Dra. Beatriz Eugenia Rubio Campos y la maestra Nallely Rubio Campos, quienes me invitaron y apoyaron para participar en la investigación científica. Además, al Dr. Zeferino Gamiño Arroyo, quien me orientó y me abrió las puertas para poder ser partícipe en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Dell, R. M., & Rand, D. A. (2001). Understanding Batteries. Thomas Graham House, Ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [2] Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H., & Rutz, M. (2012). Development of a recycling process for Li-ion batteries. Journal of Power Sources, 207, 173–182.
- [3] Zhu, S., He, W., Li, G., Zhou, X., Zhang, X., & Huang, J. (2012). Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22(9), 2274–2281.
- [4] Zeng, G., Deng, X., Luo, S., Luo, X., & Zou, J. (2012). A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries. Journal of Hazardous Materials, 199-200, 164–169.
- [5] Zeng, X.L.; Li, J.H.; Singh, N. Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2014, 44, 1129–1165.